Alts nivells de contaminants organoclorats als túnids *Thunnus thynnus* i *Thunnus alalunga* a aigües de les Illes Balears

Salud DEUDERO, Josep ALÓS, Mònica CALVO i Josep CAIXACH

SHNB

SOCIETAT D'HISTÒRIA NATURAL DE LES BALEARS

Deurdero, S., Alós, J., Calvo, M. i Caixach, J. 2008. Alts nivells de contaminants organoclorats als túnids *Thunnus thynnus* i *Thunnus alalunga* a aigües de les Illes Balears. *Boll. Soc. Hist. Nat. Balears,* 51: 33-38. ISSN 0212-260X. Palma de Mallorca.

Els nivells de contaminants orgànics persistents s'han analitzat al múscul i al fetge d'exemplars de tonyina (*Thunnus thynnus*) i bacora (*Thunnus alalunga*) a aigües de les Illes Balears. Aquests dos predadors apicals de la xarxa tròfica epipelàgica es troben exposats a alts aports de contaminants orgànics, tant de manera directa com indirectament a conseqüència de la bioacumulació dels mateixos dins la xarxa tròfica. El resultats revelen que, en general, les concentracions obtingudes de tots els compostos analitzats són més elevades a la tonyina que a la bacora. De fet, el fetge de la tonyina presenta valors molt elevats de PCBs i derivats del DDT i PBDEs. Cal destacar que els valors d'alguns dels compostos analitzats són superiors als límits legals establerts per al consum humà. És recomanable doncs, que es realitzin programes urgents de seguiment dels nivells de contaminació orgànica en els esglaons apicals de les xarxes tròfiques. A més, és important determinar les implicacions socials, sanitàries, econòmiques i ecològiques que pot tenir aquest tipus de contaminació a les Balears..
Paraules clau: *Thunnus thynnus, contaminants químics, PCBs, bioacumulació.*

HIGH LEVELS OF ORGANOCHLORINE POLLUTANTS IN THE TUNIDS *Thunnus thynnus* AND *Thunnus alalunga* AT THE BALEARIC ISLANDS. Persistent organochlorine polluntant levels have been analysed in the muscle and liver of *Thunnus thynnus* i *Thunnus alalunga* in the Balearic waters. These two species are apical predators of the throphic web and they are directly exposed to high organochlorine compounds and indirectly by the bioaccumulation of pollution into the throphic web. The present results show that the pollutant concentrations analyzed are higher at *T. thynnus* than the concentrations at *T. alalunga*. In fact, the PCBs, DDT derivates and PBDEs leves in the *T. thynnus* liver are high. It is important to note that some of the studied subtances present higher legal concentrations for human consumption. It could be necessary to establish urgent monitoring programmes to evaluate the organochlorine pollutant concentrations in the apical levels of the throphic web. Moreover, it is important to determinate the social, sanitary, economic and ecologic implications by this pollution in the Balearic environment
Keywords: *Thunnus thynnus, chemical pollutants, PCBs, bioaccumulation.*

Salud DEUDERO, Laboratori de Biologia Marina. Departament de Biologia. Universitat de les Illes Balears. Campus Universitari. Ctra. de Valldemossa s/n km. 7,5. 07022 Palma de Mallorca, Illes Balears, Spain; i Societat d'Història Natural de les Balears. Carrer Margalida Xirgu, 16 baixos 0711 Palma de Mallorca, e-mail: salud.deudero@uib.es; Josep ALÓS, Instituto Mediterráneo de Estudios Avanzados, IMEDEA (CSIC-UIB). C/ Miquel Marqués 21, 07190, Esporles, Illes Balears, Spain. E-mail: pep.alos@uib.es; Mònica CALVO i Josep CAIXACH, Laboratori d'Espectrometria de Masses. Dep. d'Ecotecnologies, Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona/ Consejo Superior de Investigaciones Cientificas (IIQAB-CSIC). Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Spain, e-mail: mcbeco@iiqab.csic.es, jcgeco@iiqab.csic.es

Recepció del manuscrit: 23-jun-08; revisió acceptada: 27-oct-08.

Introducció

La tonyina *Thunnus thynnus* (Linnaeus, 1758), integrada dins la família dels Scombridae, és una espècie d'indubtable interès comercial (Fromentin i Powers, 2005). La seva biologia, migracions i pesca han estat objecte d'estudi des del temps d'Aristòtil. Per una altra banda, la bacora, *Thunnus alalunga* (Bonaterre, 1788), és també un escòmbrid migrador, i encara que el seu nivell de captures anuals és inferior al de *T. thynnus*, és un dels grans pelàgics més preuats per al consum humà (Collette i Nauen, 1983). Ambdues espècies pertanyen al grup dels túnids, peixos epi- i mesopelàgiques cosmopolites a aigües tropicals i temperades incloent la mar Mediterrània. La biologia de *T. thynnus* i de *T. alalunga* a aigües de les Balears s'ha estudiat a estats larvaris i post-larvaris, en els quals s'ha descrit que guarden una estreta relació amb els paràmetres fisicoquímics de l'aigua; a més, aquests estudis han permès identificar les Illes Balears com una zona de posta d'ambdues espècies (Alemany *et al.*, 2006).

La Mediterrània es troba sotmesa als aports constants de substàncies d'origen antròpic que, en molt de casos, inclouen substàncies molt persistents al llarg del temps, poc degradables i que a més presenten valors de bioacumulació a la xarxa tròfica. L'hexaclorobenzè (HCB), els derivats del diclor difenil tricloretà (DDT) i els bifenils policlorats (PCBs) són contaminants orgànics persistents (POPs) molt coneguts a la mar Mediterrània. Recentment, s'han detectat alts nivells de POPs a la tonyina al Golf de Palerm (Tirrè sur) i a túnids d'aigües espanyoles (Corsolini *et al.*, 2007, Gomara *et al.*, 2005) que posen de manifest l'interès d'avaluar-los a exemplars de les Balears.

Els escassos estudis realitzats a zones litorals de les Illes Balears presenten valors moderats de contaminació, tant en metalls pesats com en contaminants orgànics a invertebrats marins (Deudero *et al.*, 2007a, Deudero *et al.*, 2007b). En canvi, no estan disponibles valors indicatius de contaminació química a organismes depredadors apicals de les xarxes tròfiques, com són els túnids en el cas de les xarxes pelàgiques. El present estudi té com a objectiu determinar els nivells de contaminants orgànics persistents a dues espècies (*Thunnus thynnus i Thunnus alalunga*) d'interès comercial capturades a les Balears, per tal de disposar d'un valor de referència d'aplicació a la gestió d'aquestes espècies.

Material i mètodes

El juliol de 2006 se van capturar un exemplar de *Thunnus thynnus* i un altre de *Thunnus alalunga* en aigües de la costa de Sóller (oest de l'illa de Mallorca) a una distància d'entre 20 i 25 milles nàutiques de la costa, mitjançant la modalitat de curricà d'altura. Una vegada a bord les captures varen dipositar-se immediatament en gel per mantenir-les fresques. A l'arribada a port se va mesurar la talla a la forquilla (cm) i el pes total (kg) de cada exemplar (resultant 145 cm i 36 kg per a *T. thynnus,* i 90 cm i 18 kg per a *T. alalunga*) i se va extreure una part del múscul de sota de l'aleta dorsal i per damunt de la línia lateral i una mostra del fetge de cada un dels exemplars capturats. En finalitzar el mostratge biològic, les mostres es van congelar a -20 ºC fins al moment de les analítiques dels contaminants.

A cada teixit (fetge i múscul) se varen determinar els nivells de contaminants orgànics organoclorats PCBs i pesticides (DDT, DDE i PBDEs) seguint diferents mètodes US-EPA basats en l'ús de l'espectrometria de masses d'alta resolució (HRMS) acoblada a la cromatografia de gasos d'alta resolució (HRGC) i quantificació per dilució isotòpica. Per als PCBs i DDTs es va utilitzar el mètode US-EPA 1668 i pels PBDEs el mètode 1614. S'han analitzat set

congèners indicadors PCBs (IUPAC 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180). Per altra banda, s'han analitzat els PBDEs corresponents a la mescla tècnica comercialitzada coneguda com a "penta-PBDEs" (47, 99, 100, 153, 154 i 209). Pels DDTs, s'han analitzat els isòmers o,p' i p,p', a més dels metabòlits que aquests generen en degradar-se al medi ambient: el o,p'-DDD, el p,p'-DDD, el o,p'-DDE i el p,p'-DDE.

Se va realitzar una extracció Soxhlet de la mostra fresca a la que prèviament se li havien addicionat els corresponents patrons interns marcats isotòpicament. Les impureses de l'extracte obtingut se varen eliminar mitjançant una columna empaquetada de Florisil® eluïda amb una mescla d'hexà i diclormetà. Finalment, s'hi van afegir els corresponents patrons interns per calcular la recuperació del procés.

Es va utilitzar un espectròmetre de masses d'alta resolució (*Autospec Ultima*, *Micromass*, Manchester, U.K.) acoblat a un cromatògraf de gasos d'alta resolució *GC 8000 series* (*Carlo Erba Instruments*, Milan, Italy) equipat amb un injector automàtic *CTC A200S*. L'adquisició es va dur a terme en mode SIM i la resolució estàtica mínima va ser del 10% i l'energia d'ionització de 35 eV. El mode d'injecció va ser *split less*, utilitzant heli com a gas portador. Pels PCBs i els DDTs es va emprar la columna cromatogràfica capil·lar DB-5 (*JiW Scientific*, Folsom, CA, USA) de 60 m de llargada, 0.25 mm de diàmetre intern i 0.25 m de gruixa del recobriment intern. Pels PBDEs es va utilitzar una columna capil·lar *HT5* (*SGE*, Melbourne, Australia) de 5 % phenyl - polycarbonare-siloxà de 15 m de llargada, 0.25 mm de diàmetre intern i 0.1 m d'espessor del recobriment intern. La quantificació es va dur a terme mitjançant el mètode de la dilució isotòpica.

Les recuperacions analítiques dels patrons interns han estat entre el 80-99 % i els límits de detecció són 0,02 ng/g. Els resultats s'expressen en unitats de pes fresc.

Resultats

La taula 1 resumeix les concentracions dels diferents composts analitzats a ambdues espècies, *Thunnus thynnus* i *Thunnus alalunga.* Quan se comparen els dos peixos, *T. thynnus* presenta concentracions molt més elevades de contaminants que *T. alalunga* en tots els compostos analitzats.

Els diferents congèneres de PCBs mostren concentracions sempre superiors al fetge que al múscul de les dues espècies estudiades; i són els CB153, CB138 i CB180, i els bifenils policlorats els que presenten concentracions màximes als dos individus. És destacable la diferència existent entre els valors del CB153 propers als 77 ng/g al fetge de *T. thynnus* respecte als 6 ng/g del mateix compost obtingut per al fetge de *T. alalunga*.

Les concentracions de pesticides derivats del DDT a *Thunnus thynnus* són molts elevats en alguns dels compostos (130 ng/g de pes fresc per al p-p'-DDE i 16.3 ng/g de pes fresc per al p-p'-DDD).També són elevats a *Thunnus alalunga* en el cas del derivat p-p'-DDE amb una concentració de 17ng/g.

Els polibromodifeniléters (PBDEs) presenten valors moderats que oscil·len entre 0.2 i 3 ng/g de pes fresc, essent la suma de PBDEs al voltant de 8 ng/g de pes fresc. Al fetge de tonyina el valor màxim correspon al BDE47 amb 3 ng/g seguit de BDE154 i el BDE100. Una vegada més, la bacora presenta valors inferiors respecte a la tonyina, sense arribar en cap cas fins a valors de la unitat.

Discussió

Els processos de bioacumulació de contaminats orgànics a vertebrats marins s'han demostrat en túnids i cetacis en aigües espanyoles del Mediterrani i l'Atlàntic (Borrell *et al.*, 2006).

Els nivells de PCBs a *Thunnus thynnus* de les Illes Balears es troben dins el rang de

	***Thunnus alalunga* (ng/g)**		***Thunnus thynnus* (ng/g)**		**Blanc (ng/g)**	**MDL OPUS**	
	Múscul	**Fetge**	**Múscul**	**Fetge**		**Mitjana**	**Error**
PCB # 28	0.01	0.08	0.04	0.24	0.01	0.000	0.000
PCB # 52	0.03	0.68	0.17	1.73	0.01	0.000	0.000
PCB # 101	0.11	2.06	1.50	15.46	0.02	0.012	0.014
PCB # 118	0.04	1.92	0.63	14.38	< MDL	0.039	0.055
PCB # 153	0.35	5.89	6.78	76.89	0.01	0.040	0.072
PCB # 138	0.31	5.44	5.73	66.27	0.01	0.046	0.083
PCB # 180	0.28	2.62	4.31	41.20	< MDL	0.006	0.011
Total BCR	**1.13**	**18.69**	**19.16**	**216.17**			
o,p'-DDD		0.59		5.31	N.D.	0.008	0.002
p,p'-DDD		1.48		16.29	N.D.	0.009	0.002
o,p'-DDT		0.04		0.50	N.D.	0.011	0.002
p,p'-DDT		0.03		1.04	N.D.	0.015	0.003
o,p'-DDE		0.44		2.85	N.D.	0.013	0.001
p,p'-DDE		16.96		129.99	0.03	0.018	0.002
Total DDTs		**19.54**		**155.98**			
BDE # 47	0.06	0.49	0.39	3.09	0.1	0.006	0.008
BDE # 99	0.03	0.16	0.08	0.57	0.07	0.007	0.010
BDE # 100	0.02	0.15	0.20	1.67	0.02	0.007	0.010
BDE # 153	< MDL	0.02	0.03	0.32	N.D.	0.007	0.007
BDE # 154	0.02	0.14	0.25	2.52	N.D.	0.007	0.007
BDE # 209	0.02	0.05	0.03	0.11	N.D.	0.002	0.001
Total PBDEs	**0.15**	**1.01**	**0.98**	**8.28**			

Taula 1. Concentracions de contaminants orgànics persistents (ng/g de pes fresc) al múscul i fetge de bacora -*Thunnus alalunga*- i de tonyina - *Thunnus thynnus*- capturats a les aigües de les Illes Balears. <MDL significa que els valors estàn per davall dels límits de detecció, N.D. indica no detectable.
Table 1. *Organic compound concentrations (ng/g of wet weight) at the muscle and liver of* Tunnus alalunga *and bluefin* Thunnus thynnus *from waters of the Balearic Islands. <MDL indicates values under the detection limit, N.D: indicates non-detectable values.*

valors quantificats a tonyines analitzades a Sicília (Corsolini *et al.*, 2007), el quals presenten les seves dades per classes d'edat, estimades a partir de la talla dels exemplars. Així, el nostre exemplar de *T. thynnus*, i en base als criteris de Corsolini *et al.* (2007) seria un juvenil de classe IV (d'entre 3 i 5 anys), mentre que el de *Thunnus alalunga* es correspondria a un individu de 6-7 anys d'edat (Megalofonou *et al.*, 2003).

En relació als continguts de contaminants es de destacar que a les tonyines de classe IV de Sicília el valor promig de la suma de PCBs indicadors es de 255 ng/g, molt similar als trobats al nostre exemplar. Respecte dels valors de p-p'-DDE, els presents resultats (130 ng/g) són molt superiors als citats (50 ng/g) per a exemplars de *Thunnus thynnus* de Sicília (Corsolini *et al.*, 2007). En canvi, els nivells que hem detectat a *Thunnus alalunga* són inferiors als de *T. thynnus*. És notable el fet de trobar concentracions detectables de DDT al fetge, tant de tonyina com de bacora, quan la utilització d'aquest pesticida està prohibida des de fa dècades, concretament des de l'any 1972 (Agència de Protecció

Mediambiental de EE.UU., EPA). De fet, trobar DDT és un signe d'incorporació recent a les aigües, i indicaria que aquestes tonyines podríen anar a alimentar-se a zones properes a llocs amb activitat agrícola.

Els polibromodifeniléters (PBDEs), considerats contaminants emergents i inclosos en les normatives europees més recents (Directiva Marc de l'Aigua, DMA, llei 2000/60/ CE; DOCE, 2000), són molt emprats com a compostos retardants de flama i es troben presents a productes de poliester, plàstics i espumes (Domingo *et al.*, 2006). De fet, actualment hi ha un increment de les quantitats de PBDEs que es troben a organismes marins per a consum humà (Domingo *et al.*, 2006) comparats amb les concentracions de PCBs . En el present estudi, el PBDE 47, considerat com un dels congèneres més tòxics (Domingo *et al.*, 2006), és el que presenta el valor més elevat en els dos peixos analitzats.

Els resultats de l'acumulació de contaminants orgànics persistents a les dues espècies de túnids examinades presenta un patró decreixent en PCB>DDTs>PBDEs. Degut a l'elevada persistència i als processos de bioacumulació dels POPs a la xarxa tròfica marina, és urgent que s'establesquin mesures de control i seguiment dels nivells de contaminats des del fitoplàncton fins al predadors apicals.

Agraïments

Voldríem agraïr especialment a l'embarcació recreativa "Sollerics" i al seu patró Miquel Borràs per la seva col·laboració en la captura dels individus analitzats. També a Maria Guerra i Oscar Palacios per la seva tasca en les anàlisis químiques.

Bibliografia

Alemany, F., Deudero, S., Morales-Nin, B., Lopez-Jurado, J.L., Jansa, J., Palmer, M. i Palomera, I. 2006. Influence of physical environmental factors on the composition and horizontal distribution of summer larval fish tassemblages off Mallorca island (Balearic archipelago, western Mediterranean). *Journal of Plankton Research*. p 473-487.

Borrell, A., Aguilar, A., Tornero, V., Sequeira, M., Fernandez, G. i Alis, S. 2006. organochlorine compounds and stable isotopes indicate bottlenose dolphin subpopulation structure around the Iberian Peninsula. *Environment International,* 32: 516-523.

Collette, B. i Nauen, C. 1983. FAO species catalogue. Vol.2. Scombrids of the world. An annotated and illustrated catalogue of tunas, mackerels, bonitos and related species known to date. 137 p.

Corsolini, S., Sara, G., Borghesi, N. i Focardi, S. 2007. HCB, p,p '-DDE and PCB ontogenetic transfer and magnification in bluefin tuna (*Thunnus thynnus)* from the Mediterranean Sea. *Environmental Science & Technology*, 41: 4227-4233.

Deudero, S., Box, A., March, D., Valencia, J.M., Grau, A.M., Tintoré, J. i Caixach, J. 2007a. Organic compounds temporal trends at some invertebrate species from the Balearics, *Western Mediterranean. Chemosphere*, 68: 1650-1659.

Deudero, S., March, D., Box, A., Valencia, J.M., Grau, A.M., Tintoré, J. i Benedicto, J. 2007b. Temporal trends of metals in benthic invertebrate species from the Balearic Islands, Western Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin*, 54: 1523-1558.

Domingo, J.L., Bocio, A., Falco, G. i Llobet, J.M. 2006. Exposure to PBDEs and PCDEs associated with the consumption of edible marine species. *Environmental Science & Technology*, 40: 4394-4399.

Fromentin, J.M. i Powers, J.E. 2005. Atlantic bluefin tuna: population dynamics, ecology, fisheries and management. *Fish and Fisheries*, 6: 281-306.

Gomara, B., Bordajandi, L.R., Fernandez, M.A., Herrero, L., Abad, E., Abalos, M., Rivera, J. i Gonzalez, M.J. 2005. Levels and trends of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) in Spanish commercial fish and shellfish products. *Journal Agricultural*

and Food Chemistry, 53: 8406-8413.
Megalofonou, P., Yannopoulos, C. i Dean J.M. 2003. The potential use of scales for estimating age and growth of Mediterranean albacore (Thunnus alalunga). *Journal of Applied Ichthyology*, 19: 189-194.